

Abstract and Family Search of Patent # JP58-25929

? b 351

Set	Items	Description
? s	pn=jp	58025929
	S1	1 PN=JP 58025929
? t	1/29/1	

1/29/1
DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003670394 WPI Acc No: 83-30365K/13
XRAM Acc No: C83-029705
XRPX Acc No: N83-055003

Laminated polyolefin film prodn. by co-extruding crystalline low mol. wt. polyolefin and higher m.pt. crystalline polyolefin(s)
Patent Assignee: (TORA) TORAY IND INC

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 58025929	A	830216	8313 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 81124749 (810811)

Abstract (Basic): Film is produced by co-extruding (A) a crystalline low mol. wt. polyolefin having limiting viscosity 0.5-1.5 as the central layer and (B) crystalline polyolefins having higher m.pts. than (A) such that at least 1 (B) contains 0.001-0.5wt.% of crystal nucleus-forming agent and both phases of (A) are laminated with (B), and heating the laminated sheet at a temp. of above the m.pt. of (A) and below the m.pt. of (B).

The polyolefin film can be cut by hand in any direction and has good strength and transparency and homogeneous thickness. (5pp)

19 日本国特許庁 (JP)
19 公開特許公報 (A)

①特許出願公開
昭58-25929

⑤Int. Cl.³
B 29 D 7/24
// B 32 B 27/32

識別記号
104

厅内整理番号
6653-4F
6921-4F

④公開 昭和58年(1983)2月16日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④積層ポリオレフィンフィルムの製造方法

株式会社滋賀事業場内

②特 願 昭56-124749

福山武男
大津市園山一丁目1番1号東レ

②出 願 昭56(1981)8月11日

株式会社滋賀事業場内

②發明者 細島研二

②出願人 東レ株式会社

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

②發明者 吉井俊哉

②代理人 弁理士 小川信一 外2名

大津市園山一丁目1番1号東レ

明 講 番

1.発明の名称

積層ポリオレフィンフィルムの製造方法

2.特許請求の範囲

極限粘度 0.5 ~ 1.5 の結晶性低分子量ポリオレフィン(A)と、これより融点の高い結晶性ポリオレフィン(B)の少なくとも一方に結晶造錐剤を 0.001 ~ 0.5 重量% 添加し上記結晶性低分子量ポリオレフィン(A)が中心層となり、その両面に上記結晶性ポリオレフィン(B)が積層されるように、これらを共押出しすることにより 3 層積層シートを形成し、これを二輪延伸したのち、結晶性低分子量ポリオレフィン(A)の融点以上かつ結晶性ポリオレフィン(B)の融点以下の温度で熱処理することを特徴とする積層ポリオレフィンフィルムの製造方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、積層ポリオレフィンフィルムの製造方法に関し、特に任意方向の手切れ性と実用強さを兼ね備えたポリオレフィンフィルムを製

造する際、二輪延伸時の厚みむらをなくし、透明性の良い積層ポリオレフィンフィルムを製造する方法に関するものである。

従来、手切れ性にすぐれたポリオレフィンフィルムを製造する方法としては、二輪配向フィルム (BO フィルム) の上に幅方向一輪配向フィルム (UO フィルム) を積層する方法 (例えば、実公昭 50-44519 号公報など) や、二輪配向フィルムに電子線などの放射線を照射する方法 (例えば特開昭 53-106779 号公報など) や 2 層のポリプロピレン層の間にポリステレン層をはさみ込んだ積層フィルムにする方法などが知られており、それらは粘着テープ用途、花の包装用途など、手切れ性の必要な用途に使用されている。

しかしながら、かかる従来の積層フィルムには、それぞれ次のような致命的な欠陥が存在していた。すなわち、BO/UO フィルムからなる積層フィルムの場合、カット時に白層や白化したり、カット部が一部廃存したり、ミスカットし

たり、さらに、40～50℃に昇温した場合には手切れ性がほとんどなくなつたり、サンブルがカールしたりするのみならず、生産性が悪いという欠点を有していた。また電子線射線の場合、手切れ性と強韧性を満足できないばかりか、手切れ性のあるものはフィルム表層が容易に剥離するという欠点を有していた。

2層のポリプロピレン層の間にポリステレン層をはさみ込んだ3層フィルムの場合も、両者間の接着性が悪く、剥離しやすいのみならず、透明性、耐薬品性および耐熱性が悪く、さらにフィルム生産時等のくず回収が出来ず、生産性の悪いものになつてしまふという欠点を有していた。

そこで本発明者らは、任意方向の手切れ性と実用強さを備えたポリオレフィンフィルムとして、低分子量、低融点のポリオレフィンを中心層とし、その両側にこれよりは高分子量で高融点のポリオレフィンフィルムを横層した3層横層ポリオレフィンフィルムをすでに提案した。

結晶性低分子量ポリオレフィン(A)が中心層となり、その両面に上記結晶性ポリオレフィン(B)が横層されるように、これらを共押出しすることにより3層横層シートを形成し、これを二軸延伸したのち、結晶性低分子量ポリオレフィン(A)の融点以上かつ結晶性ポリオレフィン(B)の融点以下の温度で熱処理することを特徴とする横層ポリオレフィンフィルムの製造方法である。

本発明の横層フィルムの中心層(A)として用いる結晶性低分子量ポリオレフィンとは、プロピレンと他のオレフィン(炭素数2および4～10)との共重合体(プロピレン含量70～99.5重量%)、エチレンと他のオレフィン(炭素数3～10)との共重合体(エチレン含量70～99.5重量%)、ブテン-1と他のオレフィン(炭素数2, 3および5～10)との共重合体(ブテン-1含量70～99.5重量%)、4-メチルベンテン-1と他のオレフィン(炭素数2～10)との共重合体(4-メチルベンテン-1含量70～

そしてこの横層フィルムを製造する方法としては、まず上記の3層横層フィルムを共押出して二軸延伸後、中心層のポリマ融点と両表層のポリマ融点との間の温度で熱処理するものであるが、この場合使用されるポリオレフィンの極限粘度が中心層で0.5～1.5表層で0.5～2.0というように低分子量のものであるため、二軸延伸性が悪く、フィルムに厚みむらが生じがちであつた。フィルムに厚みむらが生じると既く二次加工、たとえばそのフィルムに接着層あるいはヒートシール層を設ける加工性が悪くなり、またロールに巻いたときの形状が不均一になり商品として価値が減少する。

したがつて本発明は、このような厚みむらを生じることなく二軸延伸性にすぐれ、かつ任意方向の手切れ性と実用強さを備えたポリオレフィンフィルムの製造方法を提供するものである。

即ち本発明は極限粘度0.5～1.5の結晶性低分子量ポリオレフィン(A)と、これより融点の高い結晶性ポリオレフィン(B)の少なくとも一方に

99.5重量%)などのオレフィン共重合体(2元共重合体だけでなく、3元あるいはそれ以上の共重合体も含む。共重合様式はランダム共重合、ブロック共重合のいずれでもよい)、およびプロピレン、エチレン、ブテン-1、4-メチルベンテン-1などの炭素数2～10のオレフィンのホモポリマであり、極限粘度が0.5～1.5の範囲、好ましくは0.7～1.2の範囲にあるものである。特に好ましいのは、極限粘度0.5～1.5の範囲の上記オレフィン共重合体であり、さらに好ましいものとしては、極限粘度0.5～1.5の範囲の上記オレフィン共重合体に、極限粘度0.5～1.5の範囲の上記オレフィンホモポリマを混合した混合組成物である(混合物重量基準で、オレフィンホモポリマ量が2～40%)。

このような結晶性低分子量ポリオレフィンの極限粘度は、0.5～1.5、好ましくは0.7～1.2の範囲にあることが必要である。この範囲より低い極限粘度では、フィルムが脆くなりすぎて実用強さが不足となり、また逆に、この範囲よ

り高い極限粘度では、任意方向の手切れ性がなくなつてくる。

次に、この結晶性低分子量ポリオレフィンからなる中心層(W)の厚さは、5～50 μm、好ましくは10～40 μmの範囲にあることが望ましい。この範囲より薄い場合は、実用強さが不足するとともに、薄すぎるため取り扱い作業性が劣つたものとなつてしまふ。一方、この範囲より厚い場合は、任意方向の手切れ性が不足してくる。

次に層(W)の両面に複層される層(B)について説明する。層(B)を構成するポリマは層(W)を構成するポリマより融点の高い結晶性ポリオレフィンである。そして層(W)と層(B)のポリマの融点差は1～50℃が好ましく、更に好ましくは5～30℃の範囲である。層(B)に用いる結晶性ポリオレフィンとしてはプロピレン、エチレン、ブテン-1、4-メチルベンゼン-1、あるいはこれら以外の炭素数10以下のオレフィンのホモポリマ、コポリマ、あるいはブロックコポリマである。そして極限粘度は0.5～2.0、好ましく

して約0.2重量%添加しておくと発熱ピークは約15℃高温度に移行する。

したがつてジベンゾリデンソルビトールは結晶造核剤であるということができる。そして結晶造核剤として本発明に使用できるものは、ジベンジリデンソルビトールまたはその誘導体、安息香酸ナトリウム、安息香酸アルミニウム、ナフテン酸ナトリウム、シクロヘキシカルボン酸ナトリウム、シリカ、タルク、ゼオライト、カオリン等であるが中でもジベンジリデンソルビトールの誘導体が特に好ましい。

結晶造核剤は前記ポリオレフィン(W)または(B)のどちらか一方、あるいはその両方に添加することができるが、好ましくは、表層部のポリオレフィン(B)に添加する方が効果が大きい。結晶造核剤の添加量はポリオレフィン(W)または(B)に対し、0.001～0.5重量%、好ましくは0.05～0.3重量%である。添加量が0.001重量%より少ないとフィルムの延伸性改良効果が小さく、また0.5重量%より多いとフィルムの透明性が

は0.7～1.5の範囲のものが望ましい。この層(B)の一枚の厚さは0.5～8 μm、好ましくは1～5 μmの範囲であることが望ましい。この範囲より薄い場合は、実用強さの不足したフィルムとなり、逆にこの範囲より厚くなると任意方向の手切れ性がなくなる。

次に上記結晶性低分子量ポリオレフィン(W)または結晶性ポリオレフィン(B)に添加する結晶造核剤について説明する。本発明でいう結晶造核剤とは走査型差動熱量計(DSC)で、あるポリマを完全溶融したのち、これを徐々に降温していくと、降温の過程でそのポリマの結晶化に起因する発熱ピークが現われるが、このポリマにある種の物質を予め添加しておくと発熱ピークの温度が高温度へ移行する。そしてこのようにポリマの発熱ピーク温度を高温度へ移行させる作用を有する物質を結晶造核剤を定義する。たとえばポリプロピレンをDSCで溶融後、降温していくと約95℃で発熱ピークが現われるがジベンジリデンソルビトールをポリプロピレンに対

恩くなり、品質の経時変化が起つて好ましくない。

次に本発明の製造方法について説明する。

まず、結晶性低分子量ポリオレフィン(W)と結晶造核剤0.001～0.5重量%を溶融混練した結晶性ポリオレフィン(B)を、B/A/Bの形の3層複層シートとして共押出しする。このとき、(W)層のポリマは極限粘度0.5～1.5、(B)層のポリマの極限粘度は0.5～2.0が好ましい。また(B)層のポリマ融点は(W)層の融点より1～50℃、好ましくは5～30℃高いようにしておく。

このような3層複層シートを、同時に二輪延伸あるいは逐次二輪延伸のような公知の二輪延伸方法で、長手方向および幅方向に各々1.5～15倍、好ましくは2～10倍二輪延伸する。この時の延伸倍率は、(W)層ポリマの融点-10℃以上、(B)層ポリマの融点以下の範囲とすることが好ましい。次いで、この二輪延伸されたフィルムを、(W)層ポリマの融点以上、(B)層ポリマの融点以下の温度範囲で、1～100秒間、好まし

くは3～30秒間熱処理する。この熱処理は、フィルムを裏張状態に保つて行なう裏張熱処理でもよく、あるいは、フィルムの長手方向および／または幅方向に、元の長さの1～20%延長を許しつつ行なう延長熱処理でもよく、あるいはこれらの組合せでもよい。

次いで必要に応じてこのフィルムの片面または両面にコロナ放電処理などの公知の表面活性化処理を行なうこともできる。

かくして得られた3層構造フィルムは任意方向の手切れ性と実用強さを備えかつ厚みむらのない均一なものである。

本発明で言う任意方向の手切れ性と、実用強さは、本構造フィルムの落球衝撃強さでうまく表現することができる。つまり、任意方向の手切れ性を持つためには、この落球衝撃強さが25 kg·cm 以下、好ましくは20 kg·cm 以下であることが極めて望ましいことである。また逆に、実用強さを持つためには、落球衝撃強さが2 kg·cm 以上、好ましくは5 kg·cm 以上あることが極めて

Silicon 型の粘度計で135±0.05℃の恒温槽中で測定して比粘度 η を求める。これより、次式によつて、極限粘度を計算する。

$$\text{極限粘度} = S / [0.1(1 + 0.22S)]$$

なお、本発明で、中心層(W層あるいは(B)層)のポリマーの極限粘度とは、該層を構成しているポリマー0.1gを採取して、上記方法で測定した値である。従つて、該層がポリマーの混合物から成る場合でも、該ポリマー混合物0.1gを用いて測定した値をフィルム各層の極限粘度とする。

(2) 融点

走査型熱分析装置(バーキン・エルマー社製のDSC-Ⅱ型)中に、ポリマー5mgをセットし、窒素雰囲気下で加熱し、290℃まで昇温する(昇温速度20℃/分)。この温度に60秒間保持した後、該サンプルを取り出して、ただちに液体质室内に投入して急冷する。このサンプルを再び測定セルにセットし、昇温速度20℃/分で昇温していき、結

望ましい。従つて、本発明の目的である任意方向の手切れ性と実用強さを兼ね備えるということを数値で言いかえれば、落球衝撃強さが2～25 kg·cm、好ましくは5～20 kg·cmの範囲の値を持つ3層構造ポリオレフィンフィルムと表現することもできる。

また、フィルムの厚みむらは測定方向に長さ3mm以上の試料をサンプリングし、接触式の連続厚さ測定器で厚さを測定し、その最大厚みと最小厚みの差を平均厚みで割り、%で表示することができる。この厚みむらが0～10%であれば優秀品、20%を越えると商品として問題がある。

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本実施例における極限粘度、融点、落球衝撃強さ、および厚みむらは次のようにして測定した。

(1) 極限粘度

ポリマー0.1gを135℃のテトラリン100mLに完全溶解させ、この溶液をFitz-

品の融解に伴なう吸熱ピークのピーク部の温度を該ポリマーの融点とする。なお、ポリマーが混合物やブロック共重合体から成るために、2つ以上のピークがあらわれる場合には、ピーク高さが最も高いピークのピーク部の温度を該ポリマーの融点とみなす。

(2) 落球衝撃強さ

20±0.5℃の恒温槽中にフィルムを一夜置き、その状態で測定する。フィルムを5cm直徑の棒にひんと張つた状態で固定する。その直上の2mmの高さから鋼球(直徑38.1mm)を落す。鋼球がフィルムを破壊した直後の鋼球の落下速度を光電管で測定し、この速度をV(cm/sec)とする。また、フィルムがない場合の該当部での落下速度をV₀(cm/sec)とする。すると、フィルムを破るのに要したエネルギー(これを落球衝撃強さとする)は次式で求められる。

$$\text{落球衝撃強さ (kg·cm)} = M(V_0^2 - V^2)/2g$$

但し、M: 鋼球の重量 (kg)

実施例 1

次の 2 種類のポリマを用意した。

ポリマ A : プロピレン・ブテン-1 ランダム共重合体。ブテン-1 含有量 7 重量%、極限粘度 0.90、融点 151 °C。結晶化に伴なう発熱ピーク温度は、該融解に伴なう吸熱ピークが出たのちも昇温をつづけ、280 °Cで降温に切りかえ、冷却速度 20 °C/分で冷却し、発熱に伴なうサーモグラフのピーク温度をとる。酸化防止剤として、2,6-ジジーリブチル- α -クレゾール 0.2 重量% および帯電防止剤として、純度 99 % 以上のステアリン酸モノグリセリドを 0.6 重量% 含有させた。

ポリマ B : 極限粘度 1.15、融点 164.5 °C アイソタクチック度 97.2 % のプロピレンホモポリマにジベンジリデンソルビトールを所定量溶融混練した。

これら 2 種のポリマを 2 台の別々の押出機に

供給して、200 °C で溶融押出し、3 個のマニホールドを有する 3 層横層用口金の中で溶融体同士を合流せしめて、中心層がポリマ A からなり、両表面層がポリマ B からなる 3 層横層シートの形とした。これを口金から出して、ただちに表面温度 35 °C の冷却ドラムに接触せしめて、冷却固化した。この 3 層横層シートを、145 °C の予熱ロールに接触させて十分に予熱した後、赤外線ヒーターで急速に加熱しつつ、長手方向に 5 倍延伸し、ただちに 20 °C の冷却ロールに接触させて急冷した。この一輪延伸シートを再び 150 °C の熱風で十分に予熱した後、幅方向に 8 倍延伸し、その緊張状態を保つたまま、155 °C の熱風中で 5 秒間熱処理し、次いで同じ熱風中でフィルムを元の幅の 6 % 分の弛緩を許容しつつ、3 秒間弛緩熱処理し、次いで再度同じ熱風中で 3 秒間の緊張熱処理をし、かかる後、室温までゆるやかに冷却した (平均冷却速度 30 °C/秒)。かくして得られたフィルムの中心層の厚さは 29 mm、両表面層の厚さは各々 3 mm で、合計厚さ

は 35 μ m の 3 層横層フィルムであった。

結晶造核剤の添加量を変えた場合の各評価結果を表 1 に示した。

表 1

結晶造核剤 添加量 (wt%)	落球衝撃強さ (kg·cm)	厚みむら (mm)	透明性
0	< 5	> 20	> 6
0.002	12	14	3
0.10	14	7	2
0.25	18	5	2
0.45	13	6	4
0.60	9	6	8

なお、厚みむらは長手方向 / 巾方向の値で示した。

代理人 弁理士 小川 信一

弁理士 野口 賢照

弁理士 斎下 和彦